第 51 卷 第 2 期 2015 年 2 月 第 201-208 页

# 全属学级

ACTA METALLURGICA SINICA

Vol.51 No.2

Feb. 2015 pp.201-208

## Mn含量对Fe-Mn-Si-Cr-Ni合金记忆效应的影响机制\*

张成燕!) 宋 帆!) 王珊玲?) 彭华备!) 文玉华!)

1) 四川大学制造科学与工程学院, 成都 610065

2) 四川大学分析测试中心, 成都 610065

**摘要** 采用 OM, EBSD, XRD, TEM 和 SQUID 研究了 3 种不同 Mn 含量的固溶态 Fe-(14~21)Mn-5.5Si-8.5Cr-5Ni 合金在马氏体转变开始温度  $M_s$ 以上 10 K ( $M_s$ +10 K)变形前后的形状记忆效应和微观组织. 结果表明, 固溶态 Fe-(14~21)Mn-5.5Si-8.5Cr-5Ni 合金的形状记忆效应随 Mn 含量增加而增加. 这是由于:一方面, 奥氏体屈服强度与应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体临界应力的差值随着 Mn 含量的增加而增大, 即提高 Mn 含量增强了奥氏体抵抗塑性变形的能力; 另一方面, Mn 含量的提高减小了应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体的宽度, 抑制了  $\alpha'$ 马氏体的引入, 从而提高了应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体的可逆性.

**关键词** 形状记忆合金, Mn, 应力诱发 $\varepsilon$ 马氏体, 滑移

中图法分类号 TG139.6

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2015)02-0201-08

# EFFECT MECHANISM OF Mn CONTENTS ON SHAPE MEMORY OF Fe-Mn-Si-Cr-Ni ALLOYS

ZHANG Chengyan 1, SONG Fan 1, WANG Shanling 2, PENG Huabei 1, WEN Yuhua 11

- 1) College of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065
- 2) Analytical and Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610065

Correspondent: WEN Yuhua, professor, Tel: (028)85405320, E-mail: wenyh@scu.edu.cn Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51171123 and 51271128) Manuscript received 2014–07–17, in revised form 2014–10–17

ABSTRACT Fe-Mn-Si base shape memory alloys (SMAs), as compared with Ni-Ti and Cu base SMAs, have attracted much attention since the 1980s due to their promising advantages, such as low cost, good workability and weldability. However, the recovery strain of polycrystalline Fe-Mn-Si base SMAs is only about 2%~3% except single crystals and ribbons ones. At the present time, in order to enhance the recovery strain of this kind of alloys, some methods such as thermo-mechanical training, ausforming and thermo-mechanical treatment are used. In recent years, the research group had prepared training-free cast Fe-Mn-Si base alloys showing an excellent shape memory effect (SME). Unfortunately, the grains of cast Fe-Mn-Si base alloys are coarse, certainly leading to low yield strength and recovery stress. Many factors affecting the shape memory effect, such as alloy elements, the amount of pre-strain, deformation temperatures, annealing treatments and the training, have been studied. However, there is a debate on the effect of Mn contents on the shape memory effect of Fe-Mn-Si base alloys. The aim of this work is to clarify the debate, shape memory effect and microstructures of solution treated Fe-(14~21)Mn-5.5Si-8.5Cr-5Ni alloys were investigated by OM, EBSD, XRD, TEM and SQUID before and after deformation at 10 K higher than their start temperature of martensitic transformation ( $M_s$ +10 K). The result showed that the shape memory effect of solution treated Fe-(14~21)Mn-5.5Si-8.5Cr-5Ni alloys increased with the Mn contents. There are two reasons for this result. One is that the difference value between austenitic yield strength and critical stress of stressinduced  $\varepsilon$  martensite increased with the Mn contents. In other word, the ability resisting plastic deformation was

收到初稿日期: 2014-07-17, 收到修改稿日期: 2014-10-17

作者简介: 张成燕, 女, 藏族, 1988年生, 硕士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00394

<sup>\*</sup>国家自然科学基金项目 51171123 和 51271128 资助

chinaXiv:202303.00499v1

**KEY WORDS** shape memory alloy, Mn, stress-induced  $\varepsilon$  martensite, slip

Fe-Mn-Si基形状记忆合金具有价格低廉、加工 容易和力学性能优异等优点, 近年来倍受学者们的 关注[1-12]. 研究表明, 单晶和薄带的Fe-Mn-Si基合金 具有优良的形状记忆效应[1,2], 未经特殊处理的多晶 Fe-Mn-Si基合金的形状记忆效应较差, 可恢复变形 量低于3%. 为了提高Fe-Mn-Si基合金的形状记忆 效应, 学者们就合金化[7.8]、热机械循环训练[9~10,13]、奥 氏体高温形变热处理[14]和析出第二相[5,15]等对其形 状记忆效应的影响展开了大量研究. 结果表明: 热 机械循环训练是目前提高Fe-Mn-Si基合金形状记 忆效应最有效的方法,可将合金的可恢复变形量提 高到4%~5%. 但这种处理方法工艺复杂, 增加了制 备成本. 近年来, 本课题组采用铸造加退火的方法 制备了免训练铸造Fe-Mn-Si基形状记忆合金[16],其 可恢复变形量大于6%. 然而, 铸造合金存在屈服强 度和恢复应力较低的问题. 因此, 如何制备形状记 忆效应和力学性能优良的免训练Fe-Mn-Si基合金 仍是亟待解决的问题.

Mn是 Fe-Mn-Si基合金的基本组成元素之一. 然而, Mn 对其形状记忆效应的影响机制目前仍不清楚. Otsuka 等问研究了室温变形时 Fe-(14~22)Mn-5Si-8Cr-5Ni (质量分数, %, 下同)合金的形状记忆效应, 结果表明: 应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体越多, 合金的形状记忆效应越好. Inagaki和 Inoue<sup>[18]</sup>也研究了室温变形时 Fe-(10~28)Mn-6Si-9Cr-6Ni 合金的形状记忆效应,结果也表明: 当Mn含量在18%~28%之间时, 应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体越多合金形状记忆效应越好; 但是,他们也发现: 当Mn含量在14%~18%之间时, 应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体越多反而合金的形状记忆效应越差.

Inagaki 和 Inoue<sup>[18]</sup>认为, 导致该结果的原因是当 Mn 含量低于 18%时, 合金中存在的热诱发  $\varepsilon$ 马氏体, 不利于应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体的逆转变. 然而, Federzoni 和 Guénin<sup>[19]</sup>却发现, 当热诱发  $\varepsilon$ 马氏体低于 10%时, 有利于提高 Fe-Mn-Si 基合金的形状记忆效应. 此外, Mn 能改变 Fe-Mn-Si 基合金的奥氏体  $\gamma$ 向  $\varepsilon$ 马氏体转变开始温度  $M_s^{[20]}$ . 为了避免热诱发  $\varepsilon$ 马氏体引入的影响, 本工作研究了不同 Mn 含量的 Fe-(14~21) Mn-5.5Si-8.5Cr-5Ni 合金在  $M_s$ 以上 10 K ( $M_s$ +10 K) 变形后的形状记忆效应和微观组织, 从而明确 Mn 含量对 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金记忆效应的影响机制.

## 1 实验方法

实验合金的制备采用工业纯Fe, 电解Mn, 金属Si, 金属Cr和电解Ni为原料, 在真空中频感应炉内Ar气保护下熔炼, 随后浇注成铸锭. 铸锭经1373 K均匀退火12 h后热锻成板, 接着热轧成板材. 最后, 板材经冷轧变形20%成厚度2.2 mm的板材. 然后, 将板材线切割为实验所需的试样, 最后对线切割后的试样在1373 K 固溶处理30 min, 水淬. 合金的化学成分如表1所示.

固溶态合金的相变温度采用电阻率-温度曲线测定,结果见表 1. 根据测定的相变温度,采用弯曲法表征合金在  $\varepsilon$ 马氏体转变开始温度  $M_s$ 以上 10 K ( $M_s$ +10 K)变形后的形状记忆效应<sup>[21]</sup>,弯曲变形的试样在 873 K 加热恢复 5 min. 值得指出的是, 14Mn合金的  $M_s$ 高于室温,为了避免热诱发  $\varepsilon$ 马氏体的引入,试样经过固溶处理后直接淬火至 337 K 的热水中测试形状记忆效应. 采用 RGM-4300 型万能试验机在高低温环境箱中分别对狗骨头试样进行拉伸变形,

表 1 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金的化学成分及其固溶态的相变温度

 Table 1 Chemical compositions of Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloys and phase transformation temperatures of solution

 treated alloys

Alloy	Mass fraction / %						Transformation temperature / K		
	Mn	Si	Cr	Ni	С	Fe	$M_{\rm s}$	$A_{\rm s}$	$A_{\mathrm{f}}$
14Mn	14.81	5.63	8.72	5.48	0.006	Bal.	327	345	405
18Mn	18.81	5.61	9.31	5.36	0.010	Bal.	235	336	385
21Mn	21.63	5.60	9.32	5.38	0.015	Bal.	220	328	357

Note:  $M_s$ —start temperature of martensite transformation,  $A_s$ —start temperature of austenite transformation,  $A_c$ —finish temperature of austenite transformation

203

表征合金在230~473 K之间的名义屈服强度  $\sigma_{0.2}$ . 拉伸速率均为0.5 mm/min.

金相观察在OLYMPUS GX51型光学显微镜 (OM)上进行. 采用彩色 OM 像腐蚀法来表征合金中 的不同相. 彩色 OM 像腐蚀液为  $1.2\% K_2 S_2 O_5 + 0.5\%$  $NH_4HF_2$  (质量分数)的水溶液. 在彩色 OM 像中,  $\gamma$  奥 氏体呈棕色、 $\varepsilon$ 马氏体为黑色线条状和白色板条状. 采用配备了TSL-OIM 电子背散射衍射系统(EBSD) 的JSM 6500F场发射扫描电镜(SEM)表征合金的晶 粒尺寸. 通过 Image analysis FIVE 金相分析软件统 计彩色OM像中 $\varepsilon$ 马氏体的宽度,至少统计500条马 氏体. 采用 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD) 表征  $\varepsilon$ 马氏体 (10 $\overline{1}$ 0) 和 (10 $\overline{1}$ 1), 以及奥氏体(111), (200)和(220)的衍射峰,基于多线条法定量计算应力 诱发 $\varepsilon$ 马氏体体积分数, 靶材为Cu靶, 扫描速度为 2°/min. 合金的微观组织观察在Tecnai F20型透射 电镜(TEM)上进行. TEM 样品经机械减薄后, 电解 双喷穿孔制成. 电解液为H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: CH<sub>3</sub>OH=1: 4 (体积 分数). 采用 MPMS-7T 型超导量子干涉仪(SQUID) 测定在188.4 A/m下合金经不同量变形后的磁饱和 强度, 进而表征  $\alpha'$ 马氏体的演变规律. 在 Fe-Mn-Si 基形状记忆合金中, α'马氏体是磁性相, 所以通过表 征合金磁饱和强度的变化可以反映 α'马氏体量的 变化.

#### 2 实验结果

#### 2.1 Mn含量对记忆效应的影响

图 1 给出了 3 种不同 Mn 含量合金在 Ms+10 K 经不同量变形后的可恢复变形量. 当变形量小于 6%时, 3 种合金的可恢复变形量均随变形量的增大而增加. 变形量超过 6%后, 14Mn 合金的可恢复变形量略有增加,在 8%变形量附近达到最大,随后降低; 18Mn 合金的可恢复变形量保持不变; 21Mn 合金的可恢复变形量则继续增加,在 12%变形量附近达到 3.7%. 值得注意的是, 在相同变形量下合金的

可恢复变形量随Mn含量的增加而增加.

#### 2.2 Mn 含量对应力诱发 $\varepsilon$ 马氏体相变的影响

图 2 给出了 3 种不同 Mn 含量合金的彩色 OM 像. 14Mn 合金的  $M_s$  (327 K)高于室温(293 K),所以室温组织中有热诱发  $\varepsilon$ 马氏体(白色)产生. 18Mn 和 21Mn 合金的  $M_s$ 均低于室温(表 1),所以室温组织为单相奥氏体. 采用 EBSD 表征了固溶态 14Mn, 18Mn 和 21Mn 合金的晶粒尺寸,依次分别为 100.7, 97.6 和 104.4  $\mu$ m,可见这 3 种合金的晶粒尺寸非常接近.

图 3 给出了 3 种不同 Mn 含量合金在  $M_s$ +10 K 经不同量变形后的彩色 OM 像. 从图中可以看出, 3 种不同 Mn 含量合金中应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体量随变形量的增大而增加. 对于 14Mn 和 18Mn 合金, 在  $\varepsilon$ 马氏体交叉处有黑色颗粒相产生, 但在 21Mn 合金中很难观察到这种黑色颗粒相. 文献[12,22]已清楚表明, 这种黑色颗粒相是  $\alpha'$ 马氏体.

图4给出了固溶态14Mn,18Mn和21Mn合金在 $M_s$ +10 K经不同量变形后的XRD谱和应力诱发 $\varepsilon$ 马化体体积分数.结果表明,在较大变形量7%和9%时,14Mn和18Mn合金中有明显的 $\alpha'$ 马氏体峰出现

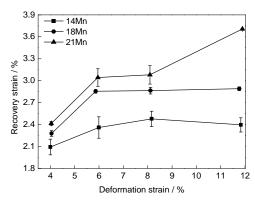


图 1 固溶态 14Mn, 18Mn 和 21Mn 合金在  $M_s$ +10 K 下变形量对可恢复变形量的影响

Fig.1 Effect of deformation strains on the recovery strain of solution treated 14Mn, 18Mn and 21Mn alloys deformed at their  $M_s$ +10 K

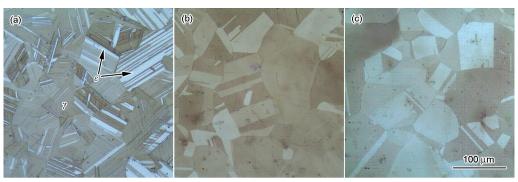


图 2 固溶态 14Mn, 18Mn和 21Mn 合金的彩色 OM 像

Fig.2 Color OM images of solution treated 14Mn (a), 18Mn (b) and 21Mn (c) alloys

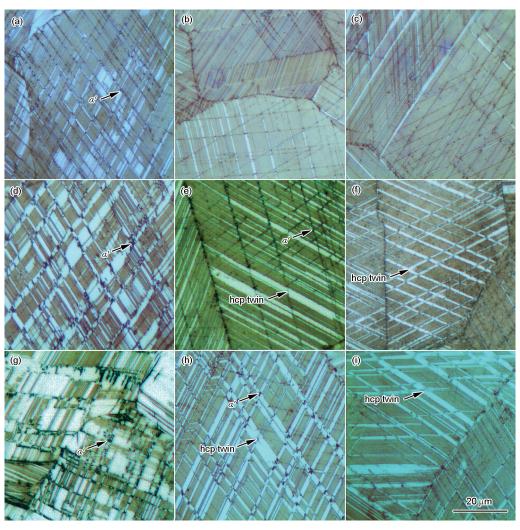


图 3 固溶态 14Mn, 18Mn 和 21Mn 合金在  $M_s+10$  K 经不同量变形后的彩色 OM 像

**Fig.3** Color OM images of solution treated 14Mn (a, d, g), 18Mn (b, e, h) and 21Mn (c, f, i) alloys subjected to deformation strains of 4% (a~c), 7% (d~f) and 9% (g~i) at their M₅+10 K

(图 4a 和 b); 但 21Mn 合金中没有  $\alpha$ '马氏体峰出现 (图 4c). 由图 4d 可见, 在  $M_s$ +10 K 经相同量变形后, 合金中应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体的体积分数随 Mn 含量增加而减小.

为了准确表征合金在变形中引入的  $\alpha'$ 马氏体量, 采用 SQUID 表征了 3 种不同 Mn 含量合金在  $M_s$ + 10 K 经不同量变形后的磁饱和强度, 如图 5 所示. 当变形量为 4%时, 仅有 14Mn 合金的磁饱和强度增加, 18Mn 和 21Mn 合金的磁饱和强度基本不变. 变形量超过 4%后, 14Mn 合金的磁饱和强度继续增加, 18Mn 合金的磁饱和强度缓慢增加, 21Mn 合金的磁饱和强度仍保持不变. 上述 SQUID 结果表明: 14Mn 合金中  $\alpha'$ 马氏体随变形量的增大而增多; 当变形量大于 4%时, 18Mn 合金中才有  $\alpha'$ 马氏体引入; 而 21Mn 合金中几乎没有  $\alpha'$ 马氏体的引入. 此外, 值得指出的是, 18Mn 合金中部分应力诱发  $\varepsilon$ 马

氏体交叉碰撞处并未形成黑色颗粒状的  $\alpha'$ 马氏体,而呈现与  $\varepsilon$ 马氏体一样的白色. 21Mn 合金的应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体在交叉碰撞处也呈现白色. 经 TEM 表征, 这些应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体交叉碰撞处形成的白色相为  $\varepsilon$ 马氏体孪晶(图 6).

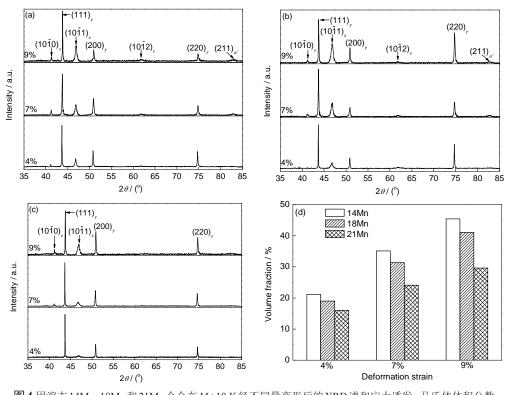
#### 2.3 Mn 含量对应力诱发 $\varepsilon$ 马氏体宽度的影响

图 7给出了 3 种不同 Mn 含量合金在  $M_s+10$  K 经不同量变形后应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体宽度的累计频率分布图. 在变形 4%, 7%和 9%后, 应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体宽度的分布范围均随 Mn 含量的增加而减小. 并且, 在相同变形量下, 应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体的平均宽度也随 Mn 含量的增加而减小(表 2).

#### 2.4 Mn 含量对力学行为的影响

图 8 给出了 3 种不同 Mn 含量合金的名义屈服强度  $\sigma_{02}$ 与温度的关系图. 当变形温度高于应力诱发 $\varepsilon$ 马氏体转变的最高温度  $M_s^\sigma$  时, 合金优先发生塑性

205



**图 4** 固溶态 14Mn, 18Mn 和 21Mn 合金在  $M_s$ +10 K 经不同量变形后的 XRD 谱和应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体体积分数 **Fig. 4** XRD spectra of solution treated 14Mn (a), 18Mn (b) and 21Mn (c) alloys subjected to different deformation strains at their  $M_s$ +10 K and volume fraction of stress-induced  $\varepsilon$  martensite (d)

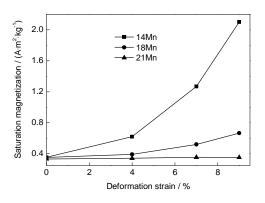
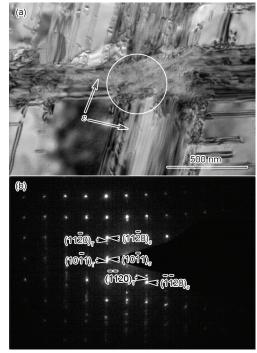


图 5 固溶态 14Mn, 18Mn 和 21Mn 合金在  $M_s$ +10 K 经不同量变形后的磁饱和强度

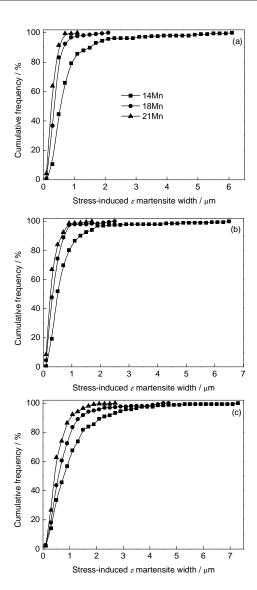
**Fig.5** Saturation magnetizations of solution treated 14Mn, 18Mn and 21Mn alloys subjected to different deformation strains at their *M*,+10 K

变形[23],  $\sigma_{0.2}$ 随变形温度的升高而降低. 当变形温度在 $M_s$ +10 K与 $M_s^{\sigma}$ [24]之间时, 合金优先发生应力诱发 $\varepsilon$ 马氏体相变,  $\sigma_{0.2}$ 随变形温度的升高而增加. 此时,  $\sigma_{0.2}$ 为应力诱发 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 马氏体转变的临界应力 $\sigma_{cs}$ , 在 $M_s$ +10 K时合金的奥氏体屈服强度 $\sigma_{\gamma,slip}$ 则通过高于 $M_s^{\sigma}$ 温度的名义屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 外延得到(如图8中虚线所示). 从图8中可以看出,  $M_s$ +10 K时 $\sigma_{\gamma,slip}$ 随Mn含量的增加而增大, 并且 $\sigma_{\gamma,slip}$ 与 $\sigma_{c}$ 的差值 $\Delta\sigma_{0.2}$ 也随



**图 6** 固溶态 21Mn 合金在 *M*<sub>s</sub>+10 K 变形 9%后的 TEM 像及其 SAED 谱

**Fig.6** TEM image (a) and SAED pattern of circle in Fig.6a (b) of 21Mn alloy subjected to 9% deformation at its  $M_s$ +10 K (The subscripts T and  $\varepsilon$  represent hcp twin and stress-induced  $\varepsilon$  martensite, respectively)



**图 7** 固溶态 14Mn, 18Mn 和 21Mn 合金在  $M_s$ +10 K 经不同量变形后应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体宽度的累计频率分布图

**Fig.7** Cumulative frequency distributing graphs of stress-induced  $\varepsilon$  martensite width for solution treated 14Mn, 18Mn and 21Mn alloys subjected to deformation strains of 4% (a), 7% (b) and 9% (c) at their  $M_s$ +10 K

表**2** 固溶态 14Mn, 18Mn 和 21Mn 合金在  $M_*$ +10 K 经不同量变形后应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体的平均宽度

**Table 2** Average width of stress-induced  $\varepsilon$  martensite for solution treated 14Mn, 18Mn and 21Mn alloys subjected to different deformation strains at their  $M_s$ +10 K

			(µm)
Alloy	4%	7%	9%
14Mn	0.88	0.91	1.15
18Mn	0.49	0.50	0.85
21Mn	0.38	0.40	0.63

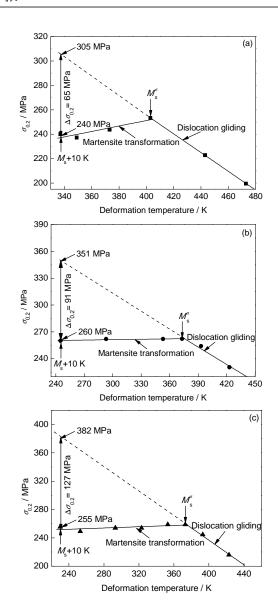


图 8 固溶态 14Mn, 18Mn 和 21Mn 合金的名义屈服强度  $\sigma_{02}$  与变形温度的关系

**Fig.8** Relationships between 0.2% proof stress  $\sigma_{02}$  and deformation temperatures of solution treated 14Mn (a), 18Mn (b) and 21Mn (c) alloys ( $M_s^{\sigma}$  represents the highest temperature of stress- induced  $\varepsilon$  martensite transformation)

Mn含量增加而增大.

### 3 分析讨论

Fe-Mn-Si 基合金的形状记忆效应来源于应力诱发 $\gamma\leftrightarrow\epsilon$ 马氏体的相变及其逆相变[25]. 为了获得好的形状记忆效应, 必须满足以下 2 个条件: (1) 变形时形状的改变由应力诱发 $\epsilon$ 马氏体相变来承担, 避免塑性滑移的引入; (2) 应力诱发 $\epsilon$ 马氏体具有良好的可逆性[12,25]. Tomota 等[26]研究了在 523 K 施加较低的应力, 使合金冷却过程中的形状改变完全由应力诱

207

发 $\varepsilon$ 马氏体相变来承担,但最后其形状记忆效应却没有得到提高,即应力诱发 $\varepsilon$ 马氏体的可逆性没有得到保证.

 $\sigma_{r, slip}$ 与  $\sigma_{e}$ 的差值  $\Delta\sigma_{0.2}$  可用于表征 Fe-Mn-Si 基形状记忆合金抵抗塑性滑移的能力.  $\Delta\sigma_{0.2}$  越大, 合金在变形过程中就越不容易发生塑性滑移. 在  $M_s$ + 10 K 变形时, Fe-(14~21)Mn-5.5Si-8.5Cr-5Ni 合金的  $\Delta\sigma_{0.2}$  随 Mn 含量增加而增大(图 8). 该结果表明, Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金抵抗塑性滑移的能力随 Mn 含量增加而提高, 所以合金的形状记忆效应也随着 Mn 含量的增加而增加(图 1). 据此, 增加 Mn 含量有助于Fe-Mn-Si 基合金满足具有良好形状记忆效应的条件(1).

在 M<sub>s</sub>+10 K 经相同量变形后, Fe-(14~21)Mn-5.5Si-8.5Cr-5Ni 合金的形状记忆效应随 Mn 含量的 增加而升高,但是其应力诱发 $\varepsilon$ 马氏体体积分数却 随Mn含量的增加而减小(图3和4), 即应力诱发 $\varepsilon$ 马 氏体越少反而合金的形状记忆效应越好. 这就意味 着 Fe-Mn-Si 基合金中应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体的可逆性随 着Mn含量的增加而提高.一方面,3种不同Mn含量 合金变形后生成的应力诱发 $\varepsilon$ 马氏体宽度随Mn含量 增加而减小(图7和表2). Kajiwara[27]和Bergen等[28]研 究结果表明,细条状的应力诱发 $\varepsilon$ 马氏体具有更高 的可逆性. 所以, 增加 Mn 含量有利于提高应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体的可逆性. 另一方面, 3种不同 Mn 含量合金 在 $M_s$ +10 K变形后其应力诱发 $\varepsilon$ 马氏体交叉碰撞处 引入的 $\alpha'$ 马氏体量随Mn含量的增加而减少. 在 21Mn 合金中几乎都没有  $\alpha'$ 马氏体的引入, 而是形 成了 $\varepsilon$ 马氏体孪晶(图3和6). 当2个变体的 $\varepsilon$ 马氏体 交叉碰撞处形成 $\varepsilon$ 马氏体孪晶后,其对周围 $\varepsilon$ 马氏体 有很强的约束作用, 使2个变体的 $\varepsilon$ 马氏体在交叉碰 撞处很难生成其它相<sup>[29]</sup>. 研究<sup>[30]</sup>也表明, 在Fe-Mn-Si 基合金中引入 $\alpha'$ 马氏体会阻碍应力诱发 $\epsilon$ 马氏体的 逆转变,从而恶化其形状记忆效应.因此,增加 Mn 含量将抑制  $\alpha'$ 马氏体的引入, 从而提高应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体的可逆性. 综上所述, Mn 从上述两方面提高 了 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金中应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体的可逆 性,使其满足了Fe-Mn-Si基合金获得良好形状记忆 效应的条件(2).

当变形温度略高于M。时, $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 相变所需应力越小,变形时引入的塑性滑移就越少,所以 Fe-Mn-Si基合金的形状记忆效应也就越好[18,31]. 由于M。随着Mn含量的增加而降低,在室温变形时则变形温度离M。越来越远,这将导致变形由塑性滑移承担的部

分不断增加,所以此时合金中形成的应力诱发 $\varepsilon$ 马氏体越多形状记忆效应才会越好. 这就解释了Otsuka等[17]的结果以及Inagaki 和Inoue<sup>[18]</sup>关于 Mn 含量在18%~28%之间合金的研究结果,即应力诱发 $\varepsilon$ 马氏体越多,合金的形状记忆效应越好. 当 Fe-Mn-Si基合金中有热诱发 $\varepsilon$ 马氏体存在时,虽然变形过程中形成的应力诱发 $\varepsilon$ 马氏体随着 Mn 含量增加而增加,但是应力诱发 $\varepsilon$ 马氏体的可逆性却随着 Mn 含量增加而降低. 这就解释了Inagaki 和Inoue<sup>[18]</sup>关于 Mn含量在14%~18%之间合金的研究结果,即当有热诱发 $\varepsilon$ 马氏体存在时,应力诱发 $\varepsilon$ 马氏体越多反而形状记忆效应越差.

#### 4 结论

- (1) 当在 $M_s$ +10 K变形时, Fe-(14~21)Mn-5.5Si-8.5Cr-5Ni 合金的形状记忆效应随Mn含量的增加而增加.
- (2) Fe-(14~21)Mn-5.5Si-8.5Cr-5Ni 合金在  $M_s$ + 10 K 变形时, 奥氏体屈服强度  $\sigma_{r}$ slip与应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体临界应力  $\sigma_{e}$ 的差值随 Mn 含量的增加而增大, 即奥氏体抵抗塑性变形的能力也随之增强. 这是增加 Mn 含量提高 Fe-Mn-Si 基合金形状记忆效应的原因之一.
- (3) Fe-(14~21)Mn-5.5Si-8.5Cr-5Ni 合金在  $M_s$ + 10 K变形时, Mn含量的增加减小了应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体的宽度, 并抑制了  $\alpha$ '马氏体的引入, 从而提高了应力诱发  $\varepsilon$ 马氏体的可逆性. 这是增加 Mn含量提高Fe-Mn-Si 基合金形状记忆效应的另一个原因.

#### 参考文献

- [1] Sato A, Suaga Y, Tori T. Acta Metall, 1977; 25: 627
- [2] Sato A, Chishima E, Soma K, Mori T. Acta Metall, 1982; 30: 1177
- [3] Nishimura F, Watanabe N, Tanaka K. Mater Sci Eng, 1998; A247: 275
- [4] Andrade M S, Osthues R M, Arruda G J. Mater Sci Eng, 1999; A273: 512
- [5] Bliznuk V V, Gavriljuk V G, Kopitsa G P, Grigoriev S V, Runov V V. Acta Mater, 2004; 52: 4791
- [6] Stanford N, Dune D P. Mater Sci Eng, 2007; A454: 407
- [7] Jiang B H, Qu X, Zhou W M, Xi Z L, Hsu T Y. Scr Mater Metall, 1996; 34: 1437
- [8] Gavriljuk V G, Bliznuk V V, Shanina B D, Kolesnik S P. Mater Sci Eng, 2005; A406: 1
- [9] Wang D F, Chen Y R, Gong F Y, Liu D Z, Liu W X. J Phys IV, 1995: 05: 527
- [10] Stanford N, Dunne D P. Mater Sci Eng, 2006; A422: 352
- [11] Baruj A, Kikuchi T, Kajiwara S, Shinya N. Mater Sci Eng, 2004; A378: 333



第51卷

- [12] Koyama M, Sawaguchi T, Tsuzaki K. Mater Sci Eng, 2011; A528: 2882
- [13] Koyama M, Sawaguchi T, Ogawa K, Kikuchi T, Murakami M. Mater Sci Eng, 2008; A497: 353
- [14] Rong L J, Li Y Y, Shi C X. Acta Metall Sin,1995; 31: 125 (戎利建, 李依依, 师昌绪. 金属学报, 1995; 31: 125)
- [15] Stanford N, Dunne D P. Mater Sci Eng, 2007; A454-455: 407
- [16] Wen Y H, Peng H B, Wang C P, Yu Q X. Li N. Adv Eng Mater, 2011; 13: 1
- [17] Otsuka H, Yamada H, Maruyama T, Tanahahi H, Matsua S, Murakam M. *ISIJ Int*, 1990; 30: 674
- [18] Inagaki H, Inoue K. Z Metall, 1994; 85: 790
- [19] Federzoni L, Guénin G. Scr Mater Metall, 1994; 31: 25
- [20] Stanford N, Chen K, Dunne D P, Jin X J. ISIJ Int, 2007; 47: 883
- [21] Stanford N, Dunne D P. J Mater Sci, 2006; 41: 4883

- [22] Lee T H, Ha H Y, Kang J Y, Moon J, Lee C H, Park S J. *Acta Mater*, 2013; 61: 7399
- [23] Olson G B, Cohen M. J Less-Common Met, 1972; 28: 107
- [24] Caenegem N V, Duprez L, Verbeken K, Cooman B C, Houbaert Y, Segers D. *ISIJ Int*, 2007; 47: 723
- [25] Stanford N, Dunne D P. Acta Mater, 2010; 58: 6752
- [26] Tomota Y, Nakagawara W, Tsuzaki K, Maki T. Scr Mater Metall, 1992; 26: 1571
- [27] Kajiwara S. Mater Sci Eng, 1999; A273-275: 67
- [28] Bergeon N, Guenin G, Esnouf C. Mater Sci Eng, 1998; A242: 87
- [29] Matsumoto S, Sato A, Mori T. Acta Metall Mater, 1994; 42: 1207
- [30] Yang J H, Wayman C M. Metall Trans, 1992; 23A: 1445
- [31] Caenegem N V, Duprez L, Verbken K, Cooman B C D, Houbaert Y, Segrs D. *ISIJ Int*, 2007; 47: 723

(责任编辑:毕淑娟)

